

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-273080
(43)Date of publication of application : 21.10.1997

(51)Int.CI.

D06M 15/01
C08G 18/64
C08H 1/00
C09D175/04

(21)Application number : 08-085316

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 08.04.1996

(72)Inventor : FUJITA TETSUYOSHI
OONISHI MINA

(54) TREATMENT OF FIBER WITH WATER-SOLUBLE PROTEIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To impart even the durability in washing, etc., in addition to effects on impartment of an appearance, touch, functions, etc., unique to treatment with proteins by applying a reactional product of a water-soluble protein with a specific polyisocyanate compound onto a fiber substrate.

SOLUTION: A reactional product prepared by mixing an aqueous solution of a water-soluble protein (a water-soluble collagen, etc.) with a polyisocyanate compound having at least ≥ 3 isocyanate groups in one molecule is applied onto a fiber substrate. Isocyanate groups in the polyisocyanate compound are protected with a blocking agent to improve the stability in water and the reaction thereof with the water-soluble protein can then be carried out in a drying step for the fiber.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-273080

(43)公開日 平成9年(1997)10月21日

(51)Int.Cl.

D06M 15/01

C08G 18/64

C08H 1/00

C09D 175/04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D06M 15/01

C08G 18/64

C08H 1/00

C09D 175/04

NER

NVD

PHP

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全6頁)

(21)出願番号

特願平8-85316

(22)出願日

平成8年(1996)4月8日

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者

藤田 哲良

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和
電工株式会社化学品研究所内

(72)発明者

大西 美奈

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和
電工株式会社化学品研究所内

(74)代理人

弁理士 矢口 平

(54)【発明の名称】水溶性蛋白質の纖維処理方法

(57)【要約】

【課題】 繊維製品に対して従来から知られていた蛋白質処理特有の外観、感触、機能等を付与する効果に加えて、洗濯等に対する耐久性の付与効果を両立できる各種繊維製品への蛋白質の反応処理方法を提供するものである。

【解決手段】 水溶性蛋白質に、少なくとも1分子中に3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物を水系で反応させ、蛋白質-イソシアネート化合物を水不溶化することにより、纖維処理方法に適用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性蛋白質と、少なくとも1分子中に3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物の反応生成物を、繊維基材上に付着させることを特徴とする水溶性蛋白質の繊維処理方法。

【請求項2】 ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基が、水溶性のブロック化剤で保護されており、水溶性蛋白質とポリイソシアネート化合物との反応が繊維の乾燥工程で行われることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 水溶性蛋白質が水溶性コラーゲンである請求項1記載の方法。

【請求項4】 水溶性蛋白質が、重量平均分子量5000以上である水溶性コラーゲンである請求項1記載の方法。

【請求項5】 ポリイソシアネート化合物が、分子中にウレタン結合を有し、かつ水に溶解もしくは乳化できることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項6】 繊維基材が合成繊維である請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水溶性蛋白質とポリイソシアネート化合物の反応生成物を繊維基材上に付着させることによる、耐久性の向上した水溶性蛋白質の繊維処理方法に関する。さらに詳しくは、各種繊維製品に対して蛋白質処理特有の外観、感触、機能等を持たせ、かつ洗濯等に対する耐久性を与えることを目的として、水溶性蛋白質を、少なくとも1分子中に3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物を用いて架橋反応させることにより得られる水及び有機溶媒不溶性の生成物を繊維に付着させる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から繊維製品の外観、肌触り、湿気の吸入性や放出性、保温性などを改良するため、繊維に蛋白質を添加する試みがなされている。特開昭63-159513号公報や特開平2-191708号公報には、合成繊維等に吸湿性を付与すること目的として、実質的に水に不溶性の蛋白質粉末や皮革粉末を練り込む技術が開示されている。しかしながらこの方法では、粉末を練り込むことによる合成繊維そのものの強度や物性の低下や、繊維を製造するための大がかりな設備が要する等の問題点がある。

【0003】 また特開昭64-61572号公報には、コラーゲン物質を繊維に付着させることにより繊維製品の光沢、風合いを改善する処理方法が開示されている。コラーゲン水溶液もしくはゼラチン水溶液を用いたアルデヒド架橋や熱硬化性樹脂による繊維処理の例が示されているが、アルデヒドや熱硬化性樹脂による強固な架橋反応の結果、蛋白質の繊維への十分な固定化性は付与で

きても、蛋白質特有の柔らかい風合いが失われるとは明白であり、蛋白質機能の付与と耐洗濯性等の耐久性を両立できとはいえない。

【0004】 また特開昭52-25800号公報及び特開平5-97900号公報及び特開平6-49414号公報に蛋白質のイソシアネート化合物による反応修飾方法について記載されているが、これらは全て、蛋白質とモノイソシアネート化合物もしくはジイソシアネート化合物との付加反応物を有機溶媒に溶解することを目的にしており、本発明が目的とする水溶性蛋白質とポリイソシアネート化合物の反応による繊維製品への蛋白質機能の付与と耐洗濯性等の耐久性を両立させることとは異なる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 蛋白質を各種繊維製品に適用する場合において、対象繊維製品に対して従来から知られていた蛋白質処理特有の外観、感触、機能等を付与する効果に加えて、洗濯等に対する耐久性の付与効果を両立することができる処理方法が求められている。本発明の目的は、水溶性蛋白質を繊維基材上に付着させる場合に、上記目的を達成する各種繊維製品への水溶性蛋白質の反応処理方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため種々検討した結果、水溶性蛋白質に、少なくとも1分子中に3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物を反応させ生成した水及び有機溶媒不溶性の蛋白質反応生成物を、繊維基材に付着させることにより、各種繊維製品に対して蛋白質処理特有の外観、感触、機能等の付与と、洗濯等に対する耐久性の付与の両立ができる水溶性蛋白質の繊維処理方法を見出し本発明を完成するに至った。

【0007】 本発明で使用する蛋白質としては特に制限されないが、イソシアネート基との反応性の高い遊離アミノ基を有するものが好ましく、例えば、皮膚や骨の組織蛋白質であるコラーゲンやエラスチン、綿蛋白質であるフィブロインやセリシン、羊毛蛋白質であるケラチン、卵白蛋白質であるアルブミン、ホエー蛋白質、血清蛋白質であるアルブミンやグロブリン、ミルク蛋白質であるカゼイン、小麦蛋白質であるグルテリン等の水溶性物もしくは水溶性化誘導体が用いられる。そのなかでも特に水溶性コラーゲンが好ましく用いられる。

【0008】 本発明における蛋白質の水溶性の定義は、水に均一に溶解すること、もしくは水に均一に混合され通常の通過等の操作で分離できない状態を示す。具体的には、水に溶解している状態やコロイダルな分散状態を示し、不溶性蛋白質繊維もしくは不溶性蛋白質微粉末の界面活性剤や高分子分散剤による分散液のように通常の方法で濾別できるものは該当しない。

【0009】 本発明において水溶性コラーゲンとは、主

にコラーゲンよりなり、かつ水溶性であるものを示す。天然のコラーゲン繊維そのものは実質的に水に不溶であるため、何らかの水可溶化のための処理が行われていることが必要である。例えばコラーゲン繊維を、酸もしくはアルカリもしくは蛋白質分解酵素もしくは加熱により、主鎖の酸アミド結合を加水分解することやコラーゲン繊維間のシップ塩基架橋の開裂により好ましい分子量に調製し、天然コラーゲン繊維の持つ高次構造を解きほぐすことによりコラーゲン分子中の親水性基を遊離させ水溶性を付与することができる。具体的には水溶性コラーゲン類や、酸処理ゼラチン、石灰処理ゼラチン、水溶性ゼラチン等のゼラチン類、もしくはコラーゲン由来のペプタイド類として一般的に使用されているものが該当する。

【0010】またコラーゲン分子中のアミノ基、カルボキシル基や水酸基等を、例えばサクシルニル化やカルボキシメチル化等の化学的な修飾処理を施すことにより水溶性を付与したものも同様に用いることができる。水溶性コラーゲンの分子量は、重量平均分子量で5000以上であること、より好ましくは重量平均分子量で1000以上であることが望ましい。水溶性でありかつ重量平均分子量が大きいものほど、吸放湿性及び保湿性に優れる。

【0011】使用する水溶性コラーゲンの重量平均分子量が5000以下であると、吸放湿性及び保湿性等の蛋白質による機能付与効果が劣るほか、目的とする水不溶性を得ることが困難になり、また十分な水不溶性効果を与えるためにポリイソシアネート化合物量が大幅に必要とされ経済的ではない。水溶性コラーゲンの重量平均分子量は、その水溶液を水系GFC液体クロマトグラフィーを用いて測定された分子量分布をもとに、既知の分子量を持つ市販の標準蛋白質により作成した分子量校正曲線を用いて、数値解析により求めることができる。

【0012】水溶性蛋白質の反応架橋方法は、蛋白質間の遊離のアミノ基及びアルコール性水酸基と反応して、尿素結合、ウレタン結合、酸アミド結合などの化学的結合により蛋白質間を架橋する方法があげられる。例えば、イソシアネート化合物、アルデヒド化合物、エポキシ化合物、反応性尿素誘導体化合物、ケトン化合物などを挙げることができる。その中でもイソシアネート化合物が反応性に富んでいるため好ましく使用できる。また蛋白質の反応架橋による水不溶化の目的のためには架橋点のより多いものが好ましく用いられ、ポリイソシアネート化合物分子中に3個以上のイソシアネート基を含有することが好ましい。モノイソシアネート化合物では架橋反応にならず、水溶性蛋白質の水不溶化効果はない。またジイソシアネート化合物では架橋反応は進行するが、水に対する不溶性を付与するためにはイソシアネート化合物が大量に必要であり、効率性や経済性に欠ける。またその分子中のイソシアネート基間距離について

は特に限定されないが、蛋白質との強固な架橋構造を達成するためには必要以上に遠いものは好ましくない。

【0013】また繊維処理用途分野において、蛋白質特有の柔らかい風合いを保持する目的でウレタン系樹脂の処理剤が好ましく用いられる。上記の蛋白質との反応性と繊維処理時の蛋白質の風合い保持の両目的より、本発明において用いられるポリイソシアネート化合物は、分子内にウレタン結合を有するポリウレタン系もしくはウレタンオリゴマー系ポリイソシアネート化合物であることが好ましい。特に脂肪族系ポリウレタン骨格を有するものが好ましく、たとえば脂肪族ポリエステル系ポリウレタン骨格、脂肪族ポリエーテル系ポリウレタン骨格、脂肪族ポリカーボネート系ポリウレタン骨格、ポリブタジエン系ポリウレタン骨格、ポリシロキサン系ポリウレタン骨格等があげられる。

【0014】その分子量は特に限定されないが、本発明の目的である水溶性蛋白質の不溶化処理を高効率で達成するためには、より高分子量のものが好ましい。ポリイソシアネート化合物分子中のイソシアネート価にもよるため一概にはいえないが、分子量500以上のウレタンオリゴマー系やポリウレタン系のポリイソシアネート化合物であることが好ましい。本発明で用いられるウレタン系ポリイソシアネート化合物は、水溶性の蛋白質と反応させるため、水に溶解もしくは乳化して使用できることが好ましい。水に対して溶解性のあるもののほか、自己乳化型のものや、もしくは界面活性剤や高分子分散剤等を用いて強制的に乳化させたものも同様に用いることができる。

【0015】またポリイソシアネート化合物中の水中での安定性の付与を目的として、活性なイソシアネート基をブロック化剤を用いて保護することも好ましく行うことができる。ブロック化剤の種類は限定されないが、例えば亜硫酸塩等の無機塩、サリチル酸メチルやp-ヒドロキシ安息香酸等のフェノール類、イミダゾール、メチルエチルケトンオキシムやアセトンオキシム等のオキシム類、N-ヒドロキシフル酸イミドやN-ヒドロキシコハク酸イミド等のN-ヒドロキシイミド類、メトキシプロパノールや2-エチルヘキサンオールや乳酸エチル等のアルコール類、ε-カプロタクタムや2-ビロリドン等のラクタム類、アセト酢酸エチル等の活性メチレン含有化合物等を用いることができる。ブロック化剤の解離温度と蛋白質の耐熱性から適切なものを選択することが重要であり、特に低温解離が可能な無機塩類やフェノール類やイミダゾール類などを好ましく用いることができる。

【0016】水溶性蛋白質とポリイソシアネート化合物との架橋反応は、通常蛋白質水溶液とポリイソシアネート化合物を混合することにより行われる。その添加混合比は特に限定されない。蛋白質分子中には、イソシアネート基と容易に定量的に反応する官能基、即ち水酸基と

アミノ基が多く存在する。その含有割合は構成アミノ酸配列から一義的に決まるものであり、蛋白質種類によって大きく異なる。例えば水溶性コラーゲンの場合、コラーゲン分子自体は天然由来のものであるので、そのアミノ酸組成にバラつきがあるのは当然であるが、その代表的なアミノ酸組成から計算すれば、コラーゲン分子 1 k gあたりに、側鎖アミノ基約 0.95 モル、側鎖水酸基約 1.8 モルが、またそれ以外にも分子末端アミノ基が存在する。

【0017】イソシアネート基との反応はアミノ基が優先的に進行するが、イソシアネート基との反応にはアルファネート結合、ヒウレット結合、アシル尿素結合なども生成するため、ただ単に水溶性コラーゲン中の水酸基、アミノ基とイソシアネート基との反応に止まらず、付加生成物とイソシアネート化合物の付加反応、蛋白質分子主鎖中のアマイド結合への付加反応なども進行する。これらの反応性を評価して、通常は反応させる蛋白質の一次構造からアミノ基及び水酸基の総モル数を算出し、それに応じて架橋剤の使用量（モル数）を決定すればよい。

【0018】水溶性蛋白質とポリイソシアネート化合物との架橋反応条件は、蛋白質間に架橋反応が起こる条件であれば特に制限されない。活性イソシアネート基と蛋白質分子中のアミノ基もしくは水酸基との間の架橋反応は通常室温下で十分に進行する。しかしながら前述したようにポリイソシアネート化合物の水溶液中の安定性保護を目的として、活性イソシアネート基をブロック化剤で保護している場合は、その保護基の解離条件を満たすことが必要である。一例をあげると、繊維に処理する場合、通常のバッター等でバディングやディッピングなどドブ漬状に水溶液蛋白質-ポリイソシアネート化合物処理液を処理繊維に含浸した後、ブロック化剤の解離温度条件以上で乾燥・キュアすることにより、キュアリング工程で架橋反応を実施し、繊維に不溶性蛋白質を付着処理することができる。

【0019】また水溶性蛋白質中の標的官能基とポリイソシアネート化合物の架橋反応に適切な pH 条件、触媒添加条件などを選択することができる。例えば蛋白質中のアミノ基を標的置換基とする場合には、アミノ基が非電離の遊離基となる蛋白質の等電点よりも高い pH 条件を選択することができ、また蛋白質中の水酸基が標的置換基である場合には、通常のポリウレタンの重合促進触媒、例えば一般的に用いられる錫化合物、亜鉛化合物もしくは鉄化合物などを添加した条件を選択でき、さらにはイソシアネートのブロック化剤の安定性を考慮して、例えば亜硫酸塩によるブロックの場合には弱アルカリ性でブロック化剤の解離を促進する等の条件が選択できる。

【0020】本発明の水溶性蛋白質とポリイソシアネート化合物の反応生成物は、各種繊維に処理して用いるこ

とができる。繊維用途に用いた場合に、通常の洗濯による脱落を防止するために耐水不溶化性能のほか、ドライクリーニングなどに対する耐有機溶剤不溶化性能が求められる。耐水不溶化性能の付与のみを目的とするのであれば水溶性蛋白質の親水性基を修飾反応によりマスキングすることによっても達成できるが、耐有機溶剤不溶化性を両立するためには十分な方法とはいえない。反応最終生成物が目的とする疎水及び疎油性能を有しているのみならず、その分子量が耐水不溶化及び耐有機溶媒不溶化に必要な大きさを達成していることが必要である。その方法として、第一に分子中にイソシアネート基を 3 個以上含有するポリイソシアネート化合物を用いることにより反応架橋度を上げることが挙げられる。イソシアネート基含有量が 2 個以下では有機溶媒不溶化性能を達成するのに必要な架橋度を得ることができない。第二に高分子量の水溶性蛋白質を用いることができ、とくに重量平均分子量が 5000 以上であることが好ましい。重量平均分子量が 5000 未満であると、有機溶媒不溶化性能を達成するのに必要な架橋度を得るために大量のポリイソシアネート化合物が必要になり好ましくない。

【0021】本発明の水溶性蛋白質とポリイソシアネート化合物の反応生成物の繊維への付着処理方法は特に規定されない。例えば本発明の水溶性蛋白質及びポリイソシアネート化合物を混合添加した水溶液、もしくはそれと既存の水系繊維処理剤とを併用したものを攪拌し、これを織布ないしは不織布等の面にドクターコーティング、ローラーコーティング、プリントコーティング、スプレーコーティング、キャストフィルムコーティング等で塗布すること、またはバッター等でバディングやディッピングなどドブ漬状に含浸するなどの簡易な繊維処理を供しえる。

【0022】また、水溶性蛋白質とポリイソシアネート化合物の対象繊維への付着方法は特に限定されないが、繊維へのアンカー効果や構造被覆等による物理的付着や、対象繊維上の官能基への反応による化学的結合方法があげられる。いずれの付着方法においても水溶性蛋白質とイソシアネート化合物の両者のみで付着する方法と、水系樹脂バインダー等の付着補助剤を併用して付着する方法が適用できる。付着補助剤としては、一般に水系繊維処理剤として使用されているものが好ましく、例えばポリウレタン系、ポリアクリル系、ポリシリコン系、ポリアミノシリコン系、ポリクロルスルホン化ポリエチレン系、ポリ塩化ビニル系などの樹脂エマルジョンバインダーや、動物性脂肪、植物性脂肪、鉱物性油脂、合成パラフィン系ワックス等の油脂類、天然もしくは合成系多糖類、天然もしくは合成系糊剤、アルミニウム、マグネシウム、クロム、バリウム、銅、マンガン、亜鉛、鉄、ジルコニウム、ニッケル、カドミウム、銅、チタン、マンガン、錫等の多価金属塩を用いることができる。

【0023】本発明の水溶性蛋白質-ポリイソシアネート化合物を用いる繊維処理方法は、絹、羊毛、木綿、麻類などの天然繊維、ナイロン繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、ポリオレフィン系繊維、炭素繊維などの合成繊維、アセテートなどの半合成繊維、レーヨンなどの再生繊維、さらにガラス繊維、金属繊維、セラミックス繊維などの無機物繊維に利用することができる。

【0024】

【実施例】以下に実施例及び比較例をあげて、本発明をさらに詳細に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。

実施例1

水溶性コラーゲンとして、ウシ精製床皮を水酸化カルシウム塩基性条件下にて処理し、中和、不溶分の濾過分離により作製した重量平均分子量が約60000のコラーゲン加水分解物を、蒸留水に対して20重量%濃度となるように溶解し調製した。ポリイソシアネート化合物として、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂骨格を有し、活性イソシアネート基が亜硫酸塩によりブロック化されている自己乳化型水系ポリイソシアネート化合物であるエラストロンBN-7（第一工業製薬製）を用いて、水溶性コラーゲン/ポリイソシアネート化合物の固形分重量比で2/1となるように混合し、炭酸水素ナトリウムおよび希塩酸を用いてpH約6に調整した。

$$\text{「吸湿率」} = \frac{\text{「任意時間経過後の試料重量」} - \text{「乾燥した試料重量」}}{\text{「乾燥した試料重量」}} \times 100$$

【0028】また洗濯耐久性は、コラーゲン水溶液処理布を家庭用洗濯機、乾燥機により水で10回洗濯、乾燥を行った後に、上記と同様にして吸湿率を測定して評価した。水溶性蛋白質がポリエステル繊維に付着することにより吸湿性が付与される。また洗濯に対する耐久性の高いものほど、付着力が強く十分に実用的である。評価結果を表2に示す。

【0029】実施例2

水溶性コラーゲンとして、ウシ精製床皮を硫酸酸性条件下にて処理した後、中和、不溶分の濾過分離により作製した重量平均分子量が約20000のコラーゲン加水分解物を、蒸留水に対して20重量%濃度となるように調製した。ポリイソシアネート化合物として、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂骨格を有し、活性イソシアネート基が亜硫酸塩によりブロック化されている自己乳化型水系ポリイソシアネート化合物であるエラストロンH-38（第一工業製薬製）を用いて、水溶性コラーゲン/ポリイソシアネート化合物の固形分重量比で2/1となるように混合した。

【0030】上記水溶液を、炭酸水素ナトリウムを用いてpH約8に調整した後、ガラスシャーレに入れ、160℃条件下で水を蒸発乾固させると同時にイソシアネート基のブロック化剤の解離、統いて蛋白質との架橋反応をおこなった。反応生成物はシャーレ上に薄いフィルム状物質として得られた。

【0025】・耐水、耐有機溶媒不溶化性能
上記水溶液を、ガラスシャーレに入れ、160℃条件下で水を蒸発乾固させると同時にイソシアネート基のブロック化剤の解離、統いて蛋白質との架橋反応をおこなった。反応生成物はシャーレ上に薄いフィルム状物質として得られた。耐水不溶化性能の評価は、生成膜を体積比20倍以上の水に浸け、10分毎に10回ほぼ同量の水に交換した後、更に半日水に浸けた。その後水を取り除き105℃条件で乾燥した後のフィルムの重量減量を測定し溶出率を算出した。溶出率値の低いものほど耐水不溶化性能に優れると考えられる。耐有機溶媒不溶性の評価は、上記生成フィルムをジメチルスルホキシド、メチルエチルケトン、塩化メチレンの各溶媒に浸け、その溶解性を目視により評価した。評価結果を表1に示す。

【0026】・繊維付着試験評価

上記水溶液を、ポリエステル布（織物、目付約100g/m²）にパディング処理し、絞り率100%で付着処理した。処理布帛は、その吸湿性を、試料布を予め80℃・1晩絶乾した後、30℃, 85%RH環境下に試料を移し、経時による重量増加量を1時間まで測定して吸湿性能を評価した。吸湿性能は高温度下での吸湿による重量増加率を測定し、次式の吸湿率で算出した。

【0027】

【数1】

$$\text{吸湿率} = \frac{\text{「任意時間経過後の試料重量」} - \text{「乾燥した試料重量」}}{\text{「乾燥した試料重量」}} \times 100$$

【0028】また洗濯耐久性は、コラーゲン水溶液処理布を家庭用洗濯機、乾燥機により水で10回洗濯、乾燥を行った後に、上記と同様にして吸湿率を測定して評価した。水溶性蛋白質がポリエステル繊維に付着することにより吸湿性が付与される。また洗濯に対する耐久性の高いものほど、付着力が強く十分に実用的である。評価結果を表2に示す。

【0029】実施例3

水溶性蛋白質として実施例2と同じものを用い、蒸留水に対して20重量%濃度となるように調製した。ポリイソシアネート化合物として、ウレタンオリゴマー系で、活性イソシアネート基がブロック化されている自己水溶性型水系ポリイソシアネート化合物であるエラストロンBN-5（第一工業製薬製）を用いて、水溶性コラーゲン/ポリイソシアネート化合物の固形分重量比で2/1となるように混合した。

【0030】上記水溶液を、水酸化ナトリウム水溶液を用いてpH約9に調整し、硬化触媒であるエラストロンキャタリスト64をポリイソシアネート化合物との固形分重量比で20/1となるように添加混合した後、ガラスシャーレに入れ、160℃条件下で水を蒸発乾固させると同時にイソシアネート基のブロック化剤の解離、統いて蛋白質との架橋反応をおこなった。反応生成物はシャーレ上に薄いフィルム状物質として得られた。評価は実施例1と同様の方法で行った。その結果を表1及び2に示す。

【0031】比較例1

ポリイソシアネート化合物を添加しない以外は実施例 1 と同様の方法で行った。反応生成物はべたつきのあるフィルム状物質として得られた。評価は実施例 1 と同様の方法で行った。その結果を表 1 及び 2 に示す。

【0034】比較例 2

ポリイソシアネート化合物としてジイソシアネート化合物であるヘキサメチレンジイソシアネートのアセトンオ

耐水、耐有機溶媒不溶化性能評価結果

	耐水不溶化性能 溶出率	耐有機溶媒不溶化性能		
		DMSO	MEK	塩化メチレン
実施例 1	8.3%	全てに不溶		
実施例 2	12.8%	全てに不溶		
実施例 3	13.3%	全てに不溶		
比較例 1	全溶解 (100%)	全てに不溶		
比較例 2	ほとんど溶解 一部不溶油脂分あり 残固定分なし	やや 溶解	やや 溶解	不溶

DMSO : ジメチルスルホキシド
MEK : メチルエチルケトン

【0036】

20 【表 2】
吸湿性及び耐洗濯性評価結果

	吸湿率	
	洗濯前	10回洗濯後
実施例 1	4.4%	3.9%
実施例 2	5.8%	5.2%
実施例 3	4.3%	3.4%
比較例 1	6.2%	0.7%
比較例 2	2.2%	1.0%
対照ポリエステル布帛	約0.5%	約0.5%

【0037】

【発明の効果】蛋白質を各種繊維製品に適用する場合において、対象繊維製品に対して従来から知られていた蛋白質処理特有の外観、感触、機能等を付与する効果に加えて、本発明の水溶性蛋白質とポリイソシアネート化合

物を水系で反応させることによる蛋白質-イソシナネート化合物反応物の水不溶化処理方法により、洗濯等に対する耐久性の効果を同時に付与することができるようになった。